

平行催化体系线性与阶梯扫描伏安法的对比^{*}

莫金垣 余新玄 张润建 蔡佩祥

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 推导了平行催化体系线性扫描伏安法 (CLSV) 与阶梯扫描伏安法 (CSCV) 皆适合的电流理论方程, 使这两种基本电分析方法得到有机的统一, 从而说明 CSCV 是 CLSV 的近似, CLSV 是 CSCV 的极限; 在此基础上, 详细讨论了 CLSV 与 CSCV 相似性的内在联系. 结果表明: 在阶梯数不多的情况下, 取适当的采样分率, 可使两者的重合性程度达到最佳. 在化学反应速度常数较大时, 两者可简化为相同的电流方程.

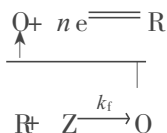
关键词 催化伏安法, 阶梯扫描伏安法, 线性扫描伏安法

分类号 O 657. 14

前文^[1]讨论了简单可逆电极体系线性扫描伏安法与阶梯扫描伏安法的相关性联系, 从理论上验证了两者重合的内在因素, 证实当采样分率为 0.303 时, 可使阶梯扫描伏安法与线性扫描伏安法得到最佳重合. 对平行催化体系线性扫描与阶梯扫描伏安法, 由于它们复杂的电流方程, 而且推导方程的出发点不同, 所得方程相异较大, 要对它们从本质上进行对比是很困难的, 因此, 尚未见文献报导两者之间的内在联系. 本文从统一的偏微分方程出发, 利用相同的数学原理, 详细推导了两者的统一方程. 从方程计算结果看, 两者之间的内在相关性十分明显. 它们的波形基本相同, 在化学反应速度常数较大下具有相同的简化式; 当阶梯数较大时, 阶梯扫描伏安法与线性扫描伏安法趋向一致; 阶梯数较少时, 对不同的化学反应速度常数, 取合适的采样分率两者也能很好重合.

1 理论推导

考虑反应体系:



1.1 CSCV 电流方程

在与文献 [2] 相同的条件下, 可得到该体系 CSCV 电流方程的 Laplace 变换式:

$$\bar{i}(s) / s = n F A D^{1/2} C_o^* \tanh(as) (s + k)^{1/2} / s \quad (1)$$

式中, $k = k_f C_z^*$, k_f 为化学反应速度常数, C_z^* 为氧化剂的浓度, $a = (RT \Delta E / n F) = RTV /$

^{*} 收稿日期: 1996-08-01 莫金垣, 男, 63 岁, 教授

nF . 式 (1) 拉氏反变换, 可求得 CSCV 的第一个阶梯停留时间电流方程.

$$i(t) = nFAD^{1/2}Co^* h(at) [k^{1/2}(\operatorname{erf}(kt))^{1/2} + (\pi t)^{-1/2} \exp(-kt)] \quad (2)$$

由式 (2) 类似方法, 根据叠加原理得阶梯扫描的催化电流方程:

$$i(t) = nFAD^{1/2}Co^* \{h(at) [k^{1/2} \operatorname{erf}(kTf)^{1/2} + (\pi Tf)^{-1/2} \exp(-kTf)] + \sum_{j=1}^{J-1} h(at) \{k^{1/2} \operatorname{erf}[k(J-j+1)Tf]^{1/2} - k^{1/2} \operatorname{erf}[(k(J-j-1)Tf)]^{1/2} + [\pi(J-j+1)Tf]^{-1/2} \exp[-k(J-j+1)Tf] - [\pi(J-j-1)Tf]^{-1/2} \exp[-k(J-j-1)Tf]\} \} \quad (3)$$

1.2 CLSV 电流方程

对线性扫描伏安法, $h(at)$ 不是定值, 不能由式 (1) 直接拉氏反变换得到, 为此设

$F_1(s) = \bar{h}(as)$, $F_2(s) = (s+k)^{1/2}/s$, 相应拉氏反变换分别为

$$F_1(t) = h(at), F_2(t) = k^{1/2} \operatorname{erf}(kt)^{1/2} + (\pi t)^{-1/2} \exp(-kt) \quad (4)$$

式 (1) 拉氏反变换得

$$\int_0^t i(t) dt = nFAD^{1/2}Co^* \int_0^t F_1(\lambda) \cdot F_2(t-\lambda) d\lambda \quad (5)$$

式 (5) 两边对 t 取导, 得

$$i(t) = nFAD^{1/2}Co^* \frac{d}{dt} \int_0^t F_1(\lambda) \cdot F_2(t-\lambda) d\lambda \quad (6)$$

令

$$G(t) = \frac{d}{dt} \int_0^t F_1(\lambda) \cdot F_2(t-\lambda) d\lambda \quad (7)$$

根据含参变数积分导数^[3]将式 (7) 展开为

$$G(t) = \int_0^t F_1(\lambda) \cdot [-dF_2(t-\lambda)] + \lim_{\lambda \rightarrow t} [F_1(\lambda) \cdot F_2(t-\lambda)] \quad (8)$$

令, $H(t) = - \int_0^t F_1(\lambda) dF_2(t-\lambda)$, 区间 $[0, t]$ 按步长 h 分为 J 份, 则, $\lambda_j = (j-1)t/J$, $j = 1, 2, 3, 4, \dots, J$, $X = (j+U-1)t/J$, $0 \leq U \leq 1$

$H(t)$ 可按黎曼-斯第杰斯 (Riemann-Stieltjes) 积分^[3]展开

$$H(t) = - \int_0^t F_1(\lambda) dF_2(t-\lambda) = \lim_{J \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^J F_1(X) [F_2(t - (j-1)t/J) - F_2(t - jt/J)] \quad (9)$$

式 (9), (8) 结合式 (6) 得

$$i(t) = nFAD^{1/2}Co^* [\lim_{J \rightarrow \infty} h(at) [k^{1/2} \operatorname{erf}(kt/J)^{1/2} + (\pi t/J)^{-1/2} \exp(-kt/J)] + \lim_{J \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^{J-1} h(at) \{k^{1/2} \operatorname{erf}[(k(J-j+1)t/J)]^{1/2} - k^{1/2} \operatorname{erf}[(k(J-j)t/J)]^{1/2} + [\pi(J-j+1)t/J]^{-1/2} \exp[-k(J-j+1)t/J] - [\pi(J-j)t/J]^{-1/2} \exp[-k(J-j)t/J]\} \quad (10)$$

此即是无限加和形式的平行催化体系线性扫描方程. 式中的 t/J 即相当于 CSCV 方程中的 f .

2 结果与讨论

2.1 方程 (10) 的正确性

方程 (10) 是无限加和形式的方程, 与 CSCV 方程具有相同的形式, 这反映了作为阶梯极

限的线性扫描方式与阶梯扫描方式之间的有机统一. 该方程在表现形式上与前人推导的方程并不相同, 但这不影响它的正确性, 计算结果与文献 [4] 所报道结果完全相同, 这说明了它的正确性. 当 $ktCz^*$ 较大时, $\operatorname{erf}(k(J-j+1)t/J)^{1/2}$, $\operatorname{erf}(k(J-j)/J)^{1/2}$, $\operatorname{erf}(kt/J)^{1/2} \rightarrow 1$, $\exp[-k(J-j+1)t/J]$, $\exp[-k(J-j)t/J]$, $\exp(-kt/J) \rightarrow 0$, 方程 (10) 与方程 (3) 具有相同的简化式: $i(t) = nFA(Dk)^{1/2}C_0^* h(at)$.

当 $ktCz^* \rightarrow 0$ 时, 方程 (10) 简化为简单可逆电极体系如下形式, 这与文献 [5] 完全相同.

$$i(t) = nFAD^{1/2}C_0^* \pi^{-1/2} \lim_{j \rightarrow \infty} (t/J)^{1/2} \left\{ h(at) + \sum_{j=1}^{J-1} h(at \cdot [(J-j+1)^{-1/2} - (J-j)^{-1/2}]) \right\}$$

2.2 CLSV 与 CSCV 的极限一致性

从数学角度来说, 线性是阶梯的极限, 所得到的方程应反映这种情况. 从方程 (3) 可知, 当 $T=1$, $J \rightarrow \infty$ 时, 式中 t 等于式 (10) 中的 t/J , 两式完全一致, 说明了 CLSV 是 CSCV 的极限, 而 CSCV 是 CLSV 的近似. 这种情况从图 1 可得到较好的证明: 对 CSCV 来说, 采样点数 J 越大, 波形越接近 CLSV, 当 $J \geq 100\,000$ 时, 两者之间的波形基本看不出区别.

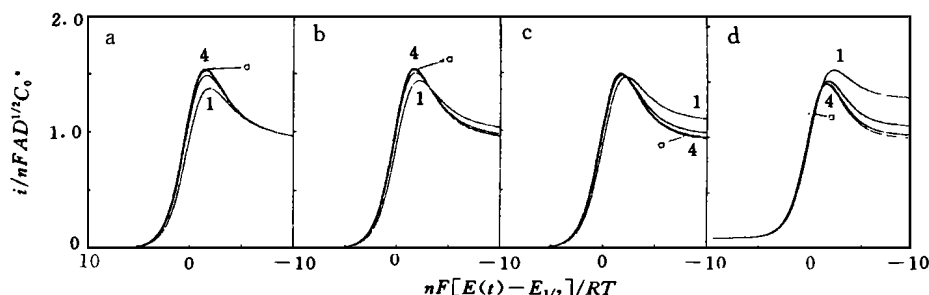


图 1 J 对 CSCV 与 CLSV 相似程度的影响

Fig. 1 Effect of J on the resemblance of CSCV with CLSV

$T=1.0$; 0 为 CLSV; 曲线 1~4 的 J 分别为 100, 1 000, 10 000 和 100 000

a $k=1$; b $k=2$; c $k=3$; d $k=5$

2.3 制约 CLSV 与 CSCV 之间相似性的因素

将 CLSV 与 CSCV 的电流方程式比较可知, 它们是极其相似的, 这反映了伏安波形的相似性. 但它们并非重合, 引起不重合的原因是决定它们波形的参数不相同, CLSV 仅受扫描速率 V , 化学反应速度常数 k 的影响, 而 CSCV 除受 V, k 影响外, 还受采样分率 T , 采样点数 J 的影响, 因此, 它们之间的相似是有条件的. 图 2 给出了 CSCV 电流函数峰值与 T, J 的关系说明. 从图 2 可知, 在 J 保持不变时, 对应不大的 k 值, T 从上下两个趋势逼近不同的峰值, 说明在较小的 J 值下, 对不同的 k 值都存在最佳的重合采样分率; J 值较大时, 对不同 k 值, 不管采样分率如何, 都趋向一定峰值, 说明在采样点数较大时, T 的影响很小, 极限时, CLSV 与 CSCV 不受采样分率影响. 上述情况也可从图 3 看出, 它们给出了不同 k 值下最佳重合采样分率伏安图. 由此, 我们得出结论, 对 CSCV, 采样点数较大时, 与 CLSV 达到极限意义下的重合; 采样点数较小时, 取合适采样分率, 也可与 CLSV 达到较好的重合, 对不同 k 值, 使它们重合的合适采样分率是不相同的, 结果列于表 1. 当 $k \geq 5$ 时, 采样分率 $T=1$ 可使两者达到最佳重合.

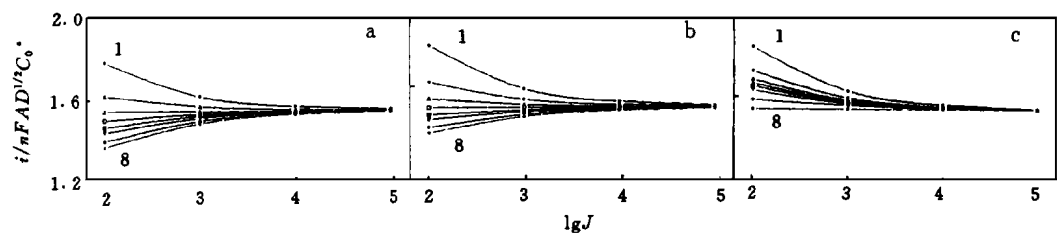


图 2 T 与 J 对 CSCV 电流函数峰值的影响

Fig. 2 Effect of T and J on the peak value of current function of CSCV

- a $k=1$, 曲线 1~8 的 T 分别为 0.1, 0.2, 0.307, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0;
b $k=3$, 曲线 1~8 的 T 分别为 0.1, 0.3, 0.5, 0.648, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0;
c $k=5$, 曲线 1~8 的 T 分别为 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0

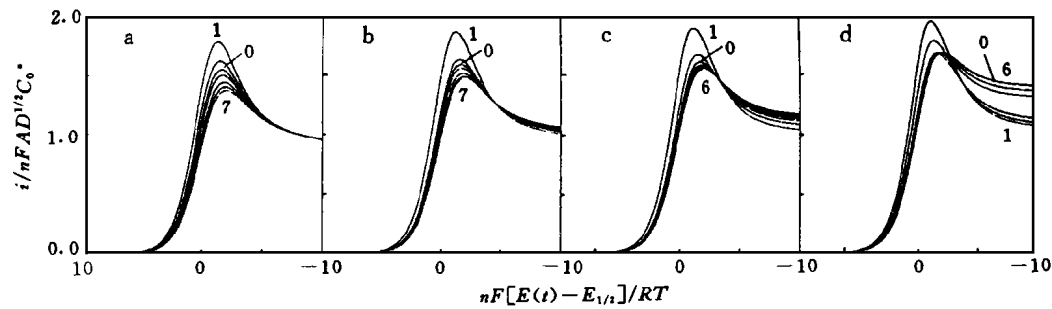


图 3 T 对 CSCV 与 CLSV 相似程度的影响

Fig. 3 Effect of T on the resemblance of CSCV with CLSV

$J=50$, 0 为 CLSV

- a $k=1$, 曲线 1~7 的 T 分别为 0.1, 0.2, 0.307, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0;
b $k=2$, 曲线 1~7 的 T 分别为 0.1, 0.2, 0.398, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0;
c $k=3$, 曲线 1~6 的 T 分别为 0.1, 0.3, 0.5, 0.648, 0.8, 1.0;
d $k=5$, 曲线 1~6 的 T 分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0

表 1 化学反应速度常数不同时的重合采样分率

Tab. 1 Suitable sampling fraction for different k

k	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
T	0.303	0.307	0.398	0.648	0.985	1.00

对以上使 CLSV 与 CSCV 重合的采样分率,我们以典型平行催化体系 NH_4OH 催化 $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ 实验在改装过的 JP3-1 示波极谱进行了验证,结果与理论很好吻合.

参 考 文 献

- 1 谢天尧, 莫金垣. 阶梯扫描伏安法与线性扫描伏安法相关性理论研究—简单可逆电极体系. 分析化学, 1996, 24 (1): 29
- 2 莫金垣, 郑家龙. 阶梯扫描催化伏安法及其卷积和导数的研究. 化学学报, 1991, 49, 237~ 243
- 3 数学编写组. 数学手册. 北京: 高等教育出版社, 1979. 286
- 4 Nicholson R S, Shain I. Theory of stationary electrode polarography, single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. Anal Chem, 1964, 36 706
- 5 谢天尧, 莫金垣. 卷积伏安法的半微分新算法. 高等学校化学学报, 1994, 15 (3): 360

Studies on Correlation Between Linear Sweep Voltammetry and Staircase Voltammetry for Catalytic System

Mo Jinyuan^{} Yu Xinxuan Zhang Runjian Cai Peixiang*

Abstract The current equations that were appropriate for both linear sweep voltammetry (CLSV) and staircase voltammetry for catalytic system (CSCV) were deducted. That made these two basic electroanalytical methods united organically. It proved that CSCV was the approximation of CLSV and CLSV was the ultimate of CSCV. On the basis of this, the relations of the similarities between CLSV and CSCV in details were discussed. Under the condition of few sampling numbers and suitable sampling fraction, the best coincidence of these two methods could be got. The rate constant of chemical reaction was very large, they could be simplified to the same current equation.

Keywords catalytic voltammetry, staircase voltammetry, linear sweep voltammetry

^{*} Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275